

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-063771

(43)Date of publication of application : 07.03.1997

(51)Int.Cl.

H05B 33/26

(21)Application number : 07-217130

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES &amp; DEV LAB INC

(22)Date of filing : 25.08.1995

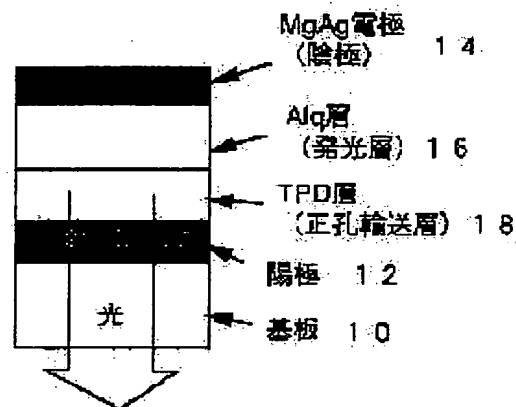
(72)Inventor : TOKITOU SEIJI  
NODA KOJI  
TAGA YASUNORI

## (54) ORGANIC THIN FILM LUMINESCENT ELEMENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic thin film luminescent element, which can reduce the energy barrier between a positive hole transporting layer and a light emitting layer and which can emit the light at a low voltage and which has a high light emitting efficiency, by using a metal oxide thin film having a work function larger than that of the indium tin oxide(ITO) for positive electrode.

SOLUTION: This luminescent element is formed by forming a positive electrode 12 on a substrate 10, and forming an organic compound layers such as a positive hole transporting layer 18 and a light emitting layer thereon, and forming a negative electrode 14 thereon. In this case, the positive electrode 12 is made of the metal oxide thin film having a work function larger than that of ITO or the two-layer structure thin film forming the two-layer structure with ITO.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2824411

[Date of registration] 04.09.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 12.01.2000

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-63771

(43) 公開日 平成9年(1997)3月7日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
H05B 33/26

識別記号

F I  
H05B 33/26

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-217130

(22) 出願日 平成7年(1995)8月25日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 時任 静士

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 野田 浩司

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 多賀 康訓

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

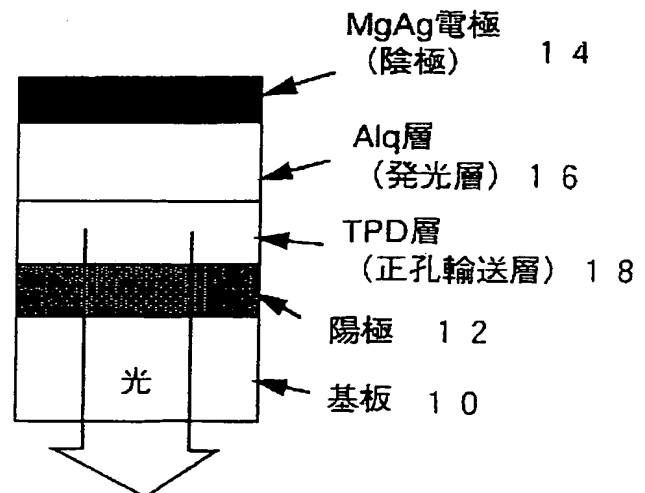
(74) 代理人 弁理士 吉田 研二 (外2名)

(54) 【発明の名称】 有機薄膜発光素子

(57) 【要約】

【課題】 仕事関数がインジウム錫酸化物 (ITO) よりも大きな金属酸化物薄膜を陽極に用いることで、正孔輸送層あるいは発光層とのエネルギー障壁を低減させ、低電圧で発光可能でかつ発光効率が高い有機薄膜発光素子を提供する。

【解決手段】 基板10上に陽極12が形成され、その上に正孔輸送層18、発光層16等の有機化合物層及び陰極14が形成されている有機薄膜発光素子であって、陽極12が、仕事関数がITOよりも大きな金属酸化物薄膜あるいはITOとの2層構造薄膜により形成されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極および陰極と、これらに挟まれた1層または複数層の有機化合物層より構成される有機薄膜発光素子において、前記陽極が、仕事関数が酸化錫インジウム (ITO) よりも大きな金属酸化物薄膜からなることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項2】 請求項1記載の有機薄膜発光素子において、前記陽極を、膜厚500オングストロームから2000オングストロームの範囲のITO薄膜と50オングストロームから300オングストロームの範囲の金属酸化物薄膜とにより2層構造としたことを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項3】 請求項1記載の有機薄膜発光素子において、前記有機化合物層が発光層であることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項4】 請求項1記載の有機薄膜発光素子において、前記有機化合物層が正孔輸送層と発光層とからなることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項5】 請求項1記載の有機薄膜発光素子において、前記有機化合物層が発光層と電子輸送層とからなることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項6】 請求項1記載の有機薄膜発光素子において、前記有機化合物層が正孔輸送層と発光層と電子輸送層とからなることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項7】 請求項1記載の有機薄膜発光素子において、前記金属酸化物は、酸化バナジウム、酸化ルテニウム、酸化モリブデンなどの仕事関数が4.6eVよりも大きな酸化物であることを特徴とする有機薄膜発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は平面発光ディスプレイに用いる発光素子に関するものであり、特に発光物質として蛍光性有機化合物を利用した有機薄膜発光素子の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、情報化社会の進歩に伴い、従来のCRTよりも低消費電力でかつ薄型のディスプレイへのニーズが高まっている。このようなディスプレイとしては液晶ディスプレイやプラズマディスプレイがあり、すでに実用化されている。しかし、時代のニーズはさらに高度化し、さらに低消費電力化、鮮明なフルカラー化が望まれている。

【0003】 最近、それらのニーズを背景に、有機化合物を利用した有機薄膜発光素子への期待が高まっている。これまでに報告されている素子の構造としては、陽極および陰極の間に1層または複数層の有機化合物層が挟まれた構造となっており、有機化合物層としては2層構造あるいは3層構造がある。

【0004】 2層構造の例としては、陽極と陰極との間

に正孔輸送層と発光層が形成された構造 (特開昭59-194393, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)) 又は陽極と陰極との間に発光層と電子輸送層とが形成された構造 (USP No. 5, 085947, 特開平2-250952, Appl. Phys. Lett. 55, P1489 (1989)) がある。また、3層構造の例としては、陽極と陰極との間に正孔輸送層と発光層と電子輸送層とが形成された構造 (Appl. Phys. Lett. 57, 531 (1990)) がある。また、単一層に全ての役割を持たせた単層構造 (Nature, 347, 539 (1990), Appl. Phys. Lett. 61, 761 (1992)) も高分子や混合系で報告されている。これらの素子構造が図6, 7, 8, 9に示される。

【0005】 図6には、基板10上に設けられた陽極12と陰極14との間に単一の有機化合物層である発光層16が形成された単層構造の例が示される。この場合の発光層16は、正孔輸送層及び電子輸送層の機能も果たしている。

【0006】 図7には、基板10上に設けられた陽極12と陰極14との間に有機化合物層である発光層16と正孔輸送層18とが形成された2層構造の例が示される。この場合の発光層16は、電子輸送層の機能も果たしている。

【0007】 図8には、基板10上に設けられた陽極12と陰極14との間に有機化合物層である発光層16と電子輸送層20とが形成された2層構造の例が示される。この場合の発光層16は、正孔輸送層の機能も果たしている。

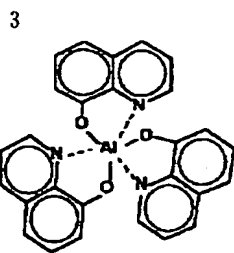
【0008】 図9には、基板10上に設けられた陽極12と陰極14との間に有機化合物層である発光層16と正孔輸送層18と電子輸送層20とが形成された3層構造の例が示される。

【0009】 これら有機薄膜発光素子における発光メカニズムは、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子とが、正孔輸送層18あるいは電子輸送層20を介して発光層16に到達し、そこで再結合することによって発光層16を構成する有機化合物の励起状態を作り出し、その励起状態が基底状態に戻るときに有機化合物の蛍光と同じ波長の光を放出するというものである。

【0010】 発光層用材料として用いられる有機化合物は強い蛍光性を示す材料である。上記正孔輸送層18、発光層16、電子輸送層20に使用可能な材料としては、これまで様々な有機化合物が報告されている。たとえば、正孔輸送層18の材料としては、芳香族3級アミンが報告されている。

【0011】 また、発光層16の材料としては、以下の化学式で表されるアルミニウムトリソキシシ (特開昭59-194393, 特開昭63-295695)

【化1】



や、スチリルアミン誘導体、スチリルベンゼン誘導体  
(特開平2-209988)が報告されている。

【0012】また、電子輸送層20の材料としては、オ  
キサジアゾール誘導体等( Appl. Phys. Let  
t. 63, 2032 (1993))が報告されている。

【0013】これら低分子量の化合物ばかりではなく、  
高分子量の化合物でも多くの報告例があり、特にポリ  
(P-フェニレンビニレン)系誘導体( Nature,  
347, 539 (1990))は、単層構造の素子でも  
良好な特性が得られている。

【0014】これらの材料を使用した有機薄膜発光素子  
は、その発光色や明るさから見て、発光素子としての性  
能は十分に実用レベルにある。

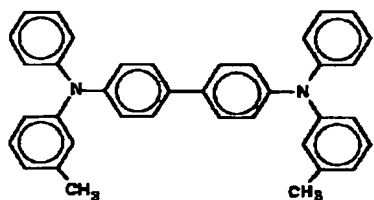
【0015】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これら有機薄  
膜発光素子は未だ実用に至っていない。その最大の原因  
は素子の耐久性が乏しいことにある。

【0016】これまで、様々な素子構造および有機化合  
物を採用することにより、初期的には数1000cd/  
m<sup>2</sup>の高輝度が直流電圧10V程度で達成されてい  
るが、連続駆動あるいは長期保存によって輝度の低下と駆  
動電圧の上昇といった特性の劣化が起り、これが有機薄  
膜発光素子の実用化を妨げている。この素子寿命を支配  
している要因は幾つか報告されているが、従来は薄膜の  
耐熱性とその主要因であると考えられていた。そのた  
め、有機化合物層の膜構造を安定化させるために、熱安  
定性に優れた、つまり軟化温度(T<sub>g</sub>)や融点の高い有  
機化合物の合成が試みられている( Appl. Phy  
s. Lett. 61, 2503 (1992))。

【0017】しかし最近、以下の化学式で表される芳香  
族3級アミンのトリフェニルジアミン誘導体

【化2】



を中心にした系統的な実験から、素子の寿命はこれら軟  
化温度や融点よりも正孔輸送層のイオン化ポテンシャル  
に関係していることが報告されている( Appl. Ph  
ys. Lett., 66, 2679 (1995))。こ  
れは、陽極である酸化錫インジウム(ITO)と正孔輸

送層のエネルギー障壁すなわちITO電極のフェルミ準  
位と正孔輸送層の最高占有準位のエネルギー差が小さい  
ほど素子の寿命が長くなることを意味している。

【0018】一般に、ITO電極のフェルミ準位は4.  
6eV( Nature, Vol. 370, 354 (19  
94))であることが知られており、この値は仕事関数  
に対応している。また、正孔輸送層に使用される代表的  
なジアミン誘導体であるトリフェニルジアミン(TPD)  
の最高占有準位は5.5eV( Appl. Ph  
ys. Lett., 61, 2503 (1992))である  
ことが知られており、この値はイオン化ポテンシャルに  
対応している。

【0019】上述のTPDを正孔輸送層に使用する場  
合、正孔キャリアにとってはITO電極と正孔輸送層と  
の間に約0.9eVの障壁が存在することになる。この  
エネルギー差が小さければ障壁部に無理な電圧がかかる  
必要がなく、素子の発熱が抑えられる。多くのジアミン  
誘導体でイオン化ポテンシャルの大きな材料の合成が試  
みられているが、有機材料からのアプローチだけでは障  
壁低減に限界がある。従って、電極材料を改良して、従  
来のITOよりも仕事関数の大きな透明電極を開発する  
ことが望まれている。

【0020】尚、発光層が正孔輸送層の機能も果たして  
いる型の素子の場合、陽極と発光層との間のエネルギ  
ー障壁が問題となる。例えば、イオン化ポテンシャルが  
5.0eVのポリ(P-フェニレンビニレン)の場合、  
0.4eVの障壁が存在することになる( Nature,  
370, 354 (1990))。

【0021】本発明は上記従来の課題に鑑みなされたも  
のであり、その目的は、仕事関数が従来の陽極材料であ  
るITOよりも大きい金属酸化物薄膜を用いて正孔輸送  
層あるいは発光層とのエネルギー障壁を低減させ、駆動  
電圧が低下でき発光性能が長時間に亘って保持できる耐  
久性に優れた有機薄膜発光素子を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するた  
めに、請求項1記載の発明は、陽極および陰極と、これら  
に挟まれた1層または複数層の有機化合物層より構成さ  
れる有機薄膜発光素子において、前記陽極が、仕事関数  
が酸化錫インジウム(ITO)よりも大きい金属酸化物  
薄膜からなることを特徴とする。

【0023】請求項2記載の発明は、請求項1記載の有  
機薄膜発光素子において、前記陽極を、膜厚500オン  
グストロームから2000オングストロームの範囲のIT  
O薄膜と50オングストロームから300オングスト  
ロームの範囲の金属酸化物薄膜とにより2層構造とした  
ことを特徴とする。

【0024】請求項3記載の発明は、請求項1記載の有  
機薄膜発光素子において、前記有機化合物層が発光層で  
あることを特徴とする。

【0025】請求項4記載の発明は、請求項1記載の有機薄膜発光素子において、前記有機化合物層が正孔輸送層と発光層とからなることを特徴とする。

【0026】請求項5記載の発明は、請求項1記載の有機薄膜発光素子において、前記有機化合物層が発光層と電子輸送層とからなることを特徴とする。

【0027】請求項6記載の発明は、請求項1記載の有機薄膜発光素子において、前記有機化合物層が正孔輸送層と発光層と電子輸送層とからなることを特徴とする。

【0028】請求項7記載の発明は、請求項1記載の有機薄膜発光素子において、前記金属酸化物は、酸化バナジウム、酸化ルテニウム、酸化モリブデンなどの仕事関数が4.6 eVよりも大きな酸化物であることを特徴とする。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0030】図1には、本発明に係る有機薄膜発光素子の断面図が示される。図1において、ガラス等の基板1

金属酸化物 薄膜	仕事関数 (eV)
RuO <sub>x</sub>	4.9
MoO <sub>x</sub>	5.4
VO <sub>x</sub>	5.4
ITO	4.6

これらの金属酸化物薄膜の中で光の透過性の乏しいものはITOとの2層構造の電極とする。この例が図2に示される。図2においては、基板10の上にITO層22が形成され、ITO層22の上に金属酸化物薄膜24が形成されて2層構造の陽極12が構成されている。尚、金属酸化物薄膜24の上には所定の有機化合物層及び陰極が形成されているが図示は省略した。

【0034】陽極を2層構造とした場合の金属酸化物薄膜24の膜厚は300オングストローム以下で50オングストローム以上が好ましい。ITOの膜厚は500オングストロームから2000オングストロームの範囲とする。金属酸化物薄膜の作製は、電子ビーム蒸着、直流スパッタ法、RFマグネトロンスパッタ法、ICB蒸着法など、酸化物薄膜を作製するのに用いられる方法であれば、その作製方法は限定されない。

【0035】本発明に用いることができる有機化合物は、図1に示されたものだけではなく、従来公知の材料すべてが適用される。たとえば、正孔輸送層材料としては、芳香族3級アミン(USP No. 4, 175, 960, USP No. 4, 539, 507, Phil. Mag. B, 53, 193 (1986))、フクロシアニン誘導体やピラゾリン誘導体が挙げられ、特に芳香族

0の上に陽極12が形成され、陽極12の上にTPDからなる正孔輸送層18が形成され、正孔輸送層18の上にアルキノリノール錯体(A1q)からなる発光層16が形成され、発光層16の上にMgAg合金からなる陰極14が形成されている。

【0031】陽極12としては、従来の陽極材料であるITOよりも仕事関数が大きく導電性が高い材料が使用される。たとえば、ルテニウム酸化物(RuO<sub>x</sub>)、モリブデン酸化物(MoO<sub>x</sub>)、バナジウム酸化物(VO<sub>x</sub>)などが好ましい。

【0032】表1には、各金属酸化物薄膜の仕事関数の例が示される。これらの値は、大気中紫外光電子分光法で実測したものである。表1に示された金属酸化物薄膜の仕事関数は、ITOよりも大きな値となっており、本発明に係る有機薄膜発光素子の陽極材料として使用が可能である。

【0033】

【表1】

3級アミンは最も有用な化合物である。発光層用材料としては、金属キレート化オキシノイド化合物(特開昭59-194393)、オキサジアゾール誘導体、ブタジエン誘導体、ペリレン誘導体、スチリルベンゼン誘導体(特開平2-247277)、ペリノン誘導体等が挙げられる。電子輸送層材料としては、オキサジアゾール化合物(Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989))、ブタジエン誘導体、ペリレン誘導体などが挙げられ、また、金属キレート化オキシノイド化合物(特開昭59-194393)も使用できる。

【0036】陰極材料は、仕事関数の小さい銀、錫、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、あるいはこれらの合金が用いられる。また、アルミニウムやゲルマニウムをドーブした酸化亜鉛も透明な陰極として利用できる。陽極と陰極の少なくとも一方は素子の発光波長域で十分に透明であることが望ましい。

【0037】本発明に係る有機薄膜発光素子は、図1に示されるように、以上の各層をガラス基板やシリコンなどの半導体基板上に順次積層することで素子として構成される。これらは、素子の安定性、特に大気中の水分に対する保護のために、シリコンオイル等と一緒にガラスセルに封入するようにしてもよい。

【0038】尚、本発明に係る有機薄膜発光素子は、図1に示される構造に限られるものではなく、必要により図6、7、8、9に示されるような構造とすることもできる。

【0039】以下、本発明に係る有機薄膜発光素子の具体例を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0040】

【実施例】

実施例1. 本実施例では、金属酸化物薄膜の作製方法とその特性について示す。

【0041】表1に示された各材料を使用してガラス基板上に高周波マグネトロンスパッタ法により金属酸化物薄膜を形成した。この金属酸化物薄膜の形成条件及び特性が表2に示される。

【0042】

【表2】

金属酸化物薄膜	成膜条件		典型的組成	膜厚 (Å)	抵抗率 (Ωcm)	光透過率 (%)
	ターゲット	スパッタガス				
RuOx	Ru	Ar(70%) + O <sub>2</sub> (30%)	RuO <sub>1.92</sub>	3680	$2.7 \times 10^{-4}$	10
MoOx	MoO <sub>3</sub>	Ar	MoO <sub>3</sub>	2150	$1.2 \times 10^{-2}$	10
VOx	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ar	VO <sub>2.22</sub>	1320	$10^5$	20
ITO	ITO(5wt%SnO <sub>2</sub> )	Ar(99%) + O <sub>2</sub> (1%)		1720	$3.3 \times 10^{-4}$	90

基板温度は150℃で、スパッタガス圧は $2 \times 10^{-3}$  Torr (0.27 Pa) とした。酸化モリブデン薄膜と酸化ルテニウム薄膜が高い導電性を示し、酸化バナジウム薄膜は半導体的であった。これらの金属酸化物薄膜は着色しており、表2に示されるように可視域での光の透過性が低いので、上述の通りITOとともに2層構造とするのが好ましい。表2には、各金属酸化物薄膜の典型的な組成も参考として示される。この組成は、スパッタ成膜の条件（ガスの圧力、ガスの種類）によって若干変動する。

【0043】表3には、ITOと前述の金属酸化物薄膜とを積層した、図2に示されるような2層構造電極の導電性と光透過率が示される。金属酸化物薄膜の膜厚は透明性を高めるために、300オングストローム以下にした。また、ITOの膜厚は1200オングストロームとした。

【0044】本実施例の場合、電極を2層構造とすることで、その表面抵抗は約25Ω/□に設定することができた。また、光透過率は、表2に示された各金属酸化物薄膜の値よりも向上させることができた。

【0045】

【表3】

透明電極	表面抵抗 (Ω/□)	透過率 (%)
RuOx/ITO	22.5	60
MoOx/ITO	29.1	40
VOx/ITO	33	60
ITO	20	90

実施例2. 本実施例では、図1に示される構造の有機薄膜発光素子を製作し、その特性を評価した。

【0046】ガラス基板上に実施例1の方法により約1500オングストロームの酸化バナジウム薄膜からなる陽極を形成した。その陽極上に、真空蒸着法により、真空度約 $2 \times 10^{-1}$  Torr ( $2.7 \times 10^{-1}$  Pa)、蒸着速度約30オングストローム/分の条件でTPDを約500オングストローム形成し、正孔輸送層とした。発光層としてはアルミキノリノール錯体を用いた。陰極と

しては、真空度 $1 \times 10^{-4}$  Torr ( $1.3 \times 10^{-4}$  Pa)、蒸着速度約150オングストローム/分でMgとAgの合金(Mg:Ag=10:1)を約1800オングストローム形成した。素子1個のサイズは3mm×3mmであり、25mm×35mmの基板上に15個作製した。

【0047】以上のように作製した有機薄膜発光素子の陽極側に正、陰極側に負の直流電圧を印加し、ガラス基板側からの発光を観察したところ、印加電圧3Vで1cd/m<sup>2</sup>で緑色の発光を開始し、緑色発光が長時間に亘って観察された。従って、1cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られる印加電圧を発光開始電圧とすれば、本実施例の素子の発光開始電圧は3Vであった。更に、5V印加では20cd/m<sup>2</sup>の輝度を示した。最高輝度は印加電圧12Vで300cd/m<sup>2</sup>であった。

【0048】比較例1. ガラス基板上に高周波マグネトロンスパッタ法でITOを1500オングストローム成膜して陽極とし、その上に、実施例2と同様の方法で、正孔輸送層、発光層、MgAg電極を真空蒸着し、比較用の素子を作製した。この比較用の素子では、1cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られる印加電圧すなわち発光開始電圧は5Vであった。最高輝度は印加電圧15Vで5000cd/m<sup>2</sup>の性能が得られた。駆動電流10mA/cm<sup>2</sup>での発光効率は約0.85lm/Wであった。この素子の発光寿命を10mA/cm<sup>2</sup>の駆動条件で測定したところ、図4に示されるように、半減寿命(初期輝度の半分に低下するまでの時間)が80時間であった。

【0049】比較例2. ガラス基板上に高周波マグネトロンスパッタ法でIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を1500オングストローム成膜し、その上に、実施例2と同様の方法で、正孔輸

送層、発光層、MgAg電極を真空蒸着し、比較用の素子を作製した。この比較用の素子では、1cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られる発光開始電圧は7Vで、最高輝度は印加電圧15Vで4000cd/m<sup>2</sup>であった。

【0050】比較例3. ガラス基板上に高周波マグネトロンスパッタ法でSnO<sub>2</sub>を1500オングストローム成膜し、その上に、実施例2と同様の方法で、正孔輸送層、発光層、MgAg電極を真空蒸着した。この素子では、1cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られる発光開始電圧は7Vで、最高輝度は印加電圧15Vで4000cd/m<sup>2</sup>であった。

【0051】このように、実施例2と比較例1、2、3とを比較すると、本発明による素子では発光開始電圧が低減していることが分った。しかし、酸化バナジウム電極の光透過性が低いため、十分な輝度が達成できなかった。そこで、ITO薄膜との積層によって光透過性を改善した2層電極での実施例を次に示す。

【0052】実施例3. 高周波マグネトロンスパッタ法で、ガラス基板上に1200オングストロームのITOと300オングストロームの酸化バナジウム薄膜を連続して成膜して2層構造電極(透明電極)を形成した。この電極上に実施例2と同様に、正孔輸送層を約500オングストローム、発光層を約500オングストローム、MgAg電極を約1800オングストローム成膜して有機薄膜発光素子を作製した。この有機薄膜発光素子の発光開始電圧と発光効率を測定した結果が表4に示される。

【0053】

【表4】

	透明電極	発光開始電圧 (V)	発光効率 (lm/W)
実施例 3	VOx/ITO	3	0.92
実施例 4	RuOx/ITO	3.5	0.85
実施例 5	MbOx/ITO	3.5	0.80
従来例	ITO	5	0.85

表4に示されるように、この素子の発光開始電圧は3Vであった。また、図5に示されるように、わずか5Vの印加で100cd/m<sup>2</sup>もの輝度が観察された。最高輝度は12Vで5000cd/m<sup>2</sup>であり、発光効率は0.92lm/W(駆動電流10mA/cm<sup>2</sup>)であった。この素子の半減寿命を10mA/cm<sup>2</sup>の駆動条件で測定したところ、図4に示されるように、100時間以上であった。ITOのみを用いた素子に比べ、より低い印加電圧で強い発光が可能であり発光効率も改善さ

れ、かつ、発光寿命も長くなることが分った。

【0054】更に、酸化バナジウム薄膜を100オングストロームとした2層構造電極の場合、発光開始電圧は3Vで上述の例と変わらなかったが、最高輝度が高くなり、発光効率は1.0lm/Wとなった。

【0055】実施例4. ガラス基板上に1400オングストロームのITOと300オングストロームの酸化ルテニウム薄膜を成膜した2層構造電極の上に、実施例2と同様に、正孔輸送層を約500オングストローム、発

光層を約 500 オングストローム、MgAg 電極を約 1800 オングストローム成膜して有機薄膜発光素子を作製し、実施例 3 と同様に発光開始電圧と発光効率を測定した。

【0056】表 4 に示されるように、この素子の発光開始電圧は 3.5 V であった。また、5 V 印加で  $30 \text{ cd/m}^2$  の輝度が観察された (図 4)。発光効率は  $0.85 \text{ lm/W}$  であった。

【0057】本実施例においては、酸化ルテニウムの膜厚をさらに薄くすれば電極の光透過率が改善され、効率 10 がさらに向上する。

【0058】実施例 5. ガラス基板上に、1200 オングストロームの ITO と 300 オングストロームの酸化モリブデンを連続成膜した 2 層構造電極を形成し、その上に実施例 2 と同様に、正孔輸送層、発光層、電極を真空蒸着して有機薄膜発光素子を作製し、実施例 3 と同様に発光開始電圧と発光効率を測定した。

【0059】表 4 に示されるように、この素子の発光開始電圧は 3.5 V で、印加電圧 5 V では  $30 \text{ cd/m}^2$  の輝度を示した (図 5)。

【0060】実施例 6. 次に、上部電極 (陰極) から、光を取り出す場合の素子についての実施例を示す。

【0061】図 3 には、本実施例に係る有機薄膜発光素子の断面図が示される。図 3 において、ガラス基板 10 上に、酸化ルテニウムを 1500 オングストローム成膜して陽極 12 とし、その上に、実施例 2 と同様に、正孔輸送層 18 と発光層 16 とを真空蒸着した。最後に、陰極 14 として、仕事関数の小さなアルミ添加酸化亜鉛を高周波スパッタ法で約 1200 オングストローム成膜した。

【0062】この素子で、酸化ルテニウム電極 (陽極 12) に正の電圧を印加し、酸化亜鉛電極 (陰極 14) を通して光を観測したところ、透明な陰極 14 側から明瞭

な発光が観察された。この場合、酸化ルテニウム電極が黒色であるため MgAg 金属電極の場合よりもコントラスト比の高い発光が得られた。

#### 【0063】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、金属酸化物薄膜電極と正孔輸送層あるいは発光層とのエネルギー障壁を小さくでき、正孔輸送層や発光層への正孔注入が容易となり、低い印加電圧で素子駆動が可能となる。その結果、発光効率が改善され、素子の長寿命化が達成できる。よって、本発明の発光素子は各種ディスプレイ分野への応用が可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る有機薄膜発光素子の断面図である。

【図 2】 本発明に係る 2 層構造電極の断面図である。

【図 3】 本発明に係る陰極から光を取り出す有機薄膜発光素子の断面図である。

【図 4】 各種素子の駆動時間に対する発光輝度の変化を示す図である。

20 【図 5】 各種素子の印加電圧と発光輝度との関係を示す図である。

【図 6】 単層構造の有機薄膜発光素子の断面図である。

【図 7】 正孔輸送層を有する 2 層構造有機薄膜発光素子の断面図である。

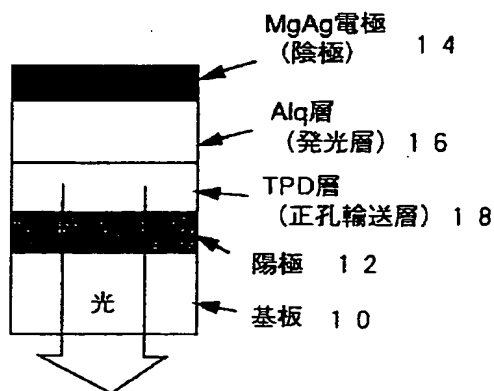
【図 8】 電子輸送層を有する 2 層構造有機薄膜発光素子の断面図である。

【図 9】 3 層構造の有機薄膜発光素子の断面図である。

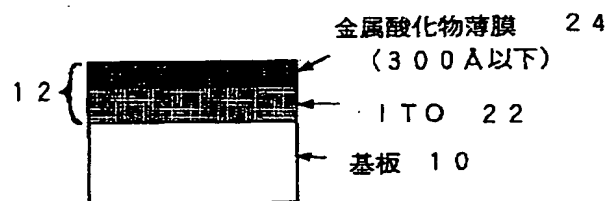
#### 30 【符号の説明】

10 基板、12 陽極、14 陰極、16 発光層、18 正孔輸送層、20 電子輸送層、22 ITO 層、24 金属酸化物薄膜。

【図 1】

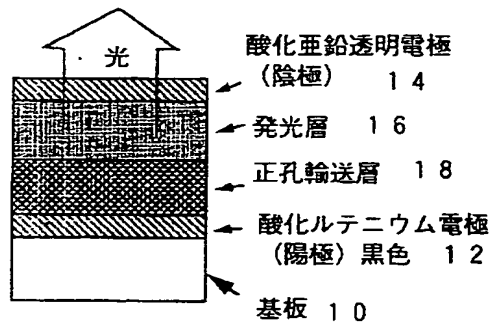


【図 2】

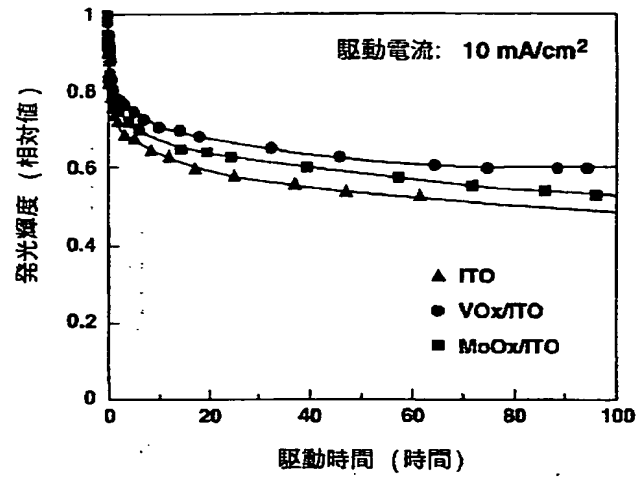




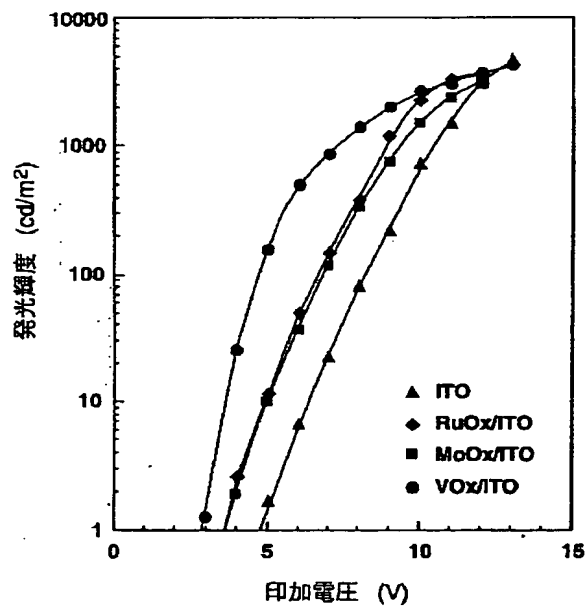
【図 3】



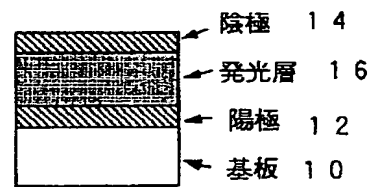
【図 4】



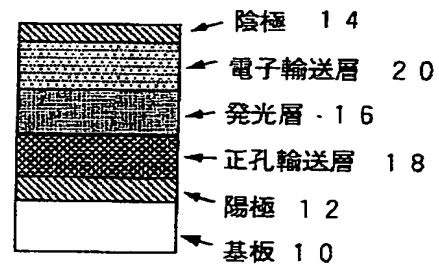
【図 5】



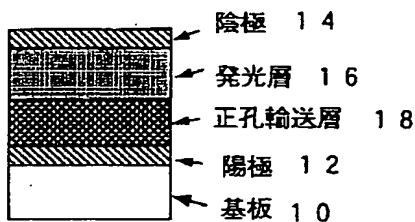
【図 6】



【図 9】



【図 7】



【図 8】

